

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A)

平2-261546

⑫Int.Cl. 5

B 01 J 29/34  
B 01 D 53/36

識別記号

102 A  
C

庁内整理番号

6750-4C  
8516-4D

⑬公開 平成2年(1990)10月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 排気浄化用触媒

⑮特 願 平1-83685

⑯出 願 平1(1989)3月31日

⑰発明者 竹島伸一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

⑱出願人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地

⑲代理人 弁理士 菊優美 外2名

日月 稲田

1.発明の名称

排気浄化用触媒

2.特許請求の範囲

触媒成分がイオン交換及び/又は担持されたゼオライトが耐火性担体上に担持されている排気浄化用触媒において、ゼオライトは結晶軸のC軸方向に沿って結晶を成長させたZSM-5であることを特徴とする排気浄化用触媒。

3.発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は自動車の排気浄化用触媒、特に詳しくは空燃比がリーン側となる酸素過剰空気においてもNO<sub>x</sub>を高率に浄化できる触媒に関するものである。

[従来の技術]

自動車の排気浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)の還元を行なう触媒が汎用されて

いる。このような触媒は基本的にはコーナーエライト等の耐火性担体にマーアルミナスラリーを塗布、焼成した後、Pd、Pt、Rh等の金属又はその混合物を担持させたものである。又、その触媒活性を高めるための提案が数多くなされており、例えば特開昭61-11147号公報には、希土類酸化物で安定されたマーアルミナ粒子上に貴金属等を分散させるタイプの触媒において、実質的に希土類酸化物を含まぬ粒子上にRhを分散させた触媒が開示されている。

ところで前記のような触媒は、エンジンの設定空燃比によって浄化特性が大きく左右され、希薄混合気つまり空燃比が大きいリーン側では燃焼後も酸素(O<sub>2</sub>)の量が多くなり、酸化作用が活発に、還元作用が不活発になる。この逆に、空燃比の小さいリッチ側では酸化作用が不活発に、還元作用が活発になる。この酸化と還元のバランスがとれる理論空燃比(A/F = 14.6)付近で触媒は最も有効に働く。

従って触媒を用いる排気浄化装置を取付けた

自動車では、排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

一方、自動車においては低燃費化も要請されており、そのためには通常走行時なるべく酸素過剰の混合気を燃焼させればよいことが知られている。しかしそうすると空燃比がリーン側の酸素過剰雰囲気となって、排気中の有害成分のうちHC、COは酸化除去できても、NOxは触媒床に吸着したO<sub>2</sub>によって活性金属との接触が妨げられるために、還元除去することが困難となる。このため例えばリーンバーンエンジンの排気系に用いる排気浄化用触媒としては、Cuなどの遷移金属をゼオライトにイオン交換担持した遷移金属/ゼオライト触媒が提案されている。

ゼオライトは周知のように一般式：



で表わされる結晶性アルミニケイ酸で、M(n価の金属)、x、yの違いによって、結晶構造中のトンネル構造(細孔径)が異なり、多くの

れる。細孔中にはイオン交換により導入された遷移金属の活性サイトが存在するため、そこにHCが吸着しNOxと反応を起こす。このため、リーン側においてもNOxを効率よく除去することができる。

しかしながら、ゼオライトには構造の異なる種々のものがあり、又、同一種類のゼオライト上にも種々の配位点が存在する。それ故、ゼオライトにイオン交換担持させる遷移金属として最も好ましいCuを選んだ場合においても、ゼオライトの種類やその配位点によって、得られる排気浄化用触媒の性能が異なる。然して、従来のゼオライト系排気浄化用触媒は活性点の性質について充分考慮することなくゼオライトに遷移金属をイオン交換担持させたものであったので、触媒の性能を充分に引き出したものではなかった。

本出願人は前記問題点を解決するため特願昭63-95026号において、銅でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持されている排

換類のものが市販されている。又、Si<sup>4+</sup>の一部をAl<sup>3+</sup>で置換しているため正電荷が不足し、その不足を補うためNa<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>等の陽イオンを結晶内に保持する性質があるため、高い陽イオン交換能を持っている。

特開昭60-125250号公報には、所定の粉末X線回折における格子面間隔(d値)を持ち、そのSiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が20~100の結晶性アルミニケイ酸塩に銅イオンを含有させた窒素酸化物接触分解触媒及びその使用方法が開示されている。

又、本出願人は特願昭62-291258号において、遷移金属でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持されていることを特徴とする排気浄化用触媒を提案した。

上記の遷移金属としては、Cu、Co、Cr、Ni、Fe、Mnが好ましく、特にCuが好ましい。

ゼオライトは別名分子篩いと言われているように分子の大きさと並ぶ数入単位の細孔を有している。そのためHCが細孔に選択的に取り込ま

気浄化用触媒において、イオン交換点がゼオライトのスパークージ表面に存在し、銅イオンに対する酸素原子の配座が4配位正方型であることを特徴とする排気浄化用触媒を提案した。

#### [発明が解決しようとする課題]

ところが、前記のような各々のゼオライト触媒(リーンNOx触媒)は高温例えば650℃以上で長期間使用するとゼオライトが表面破壊を起すことが判った。このような表面破壊は、まずゼオライト表面が層状に剥離し、次いで更に針状の細片に分解してしまう。具体的には、例えば750℃で5時間空気中に放置したゼオライト触媒の大きさ1.5μm程度の結晶を電子顕微鏡で観察すると、直径約20nmの針状の剥離したゼオライト細片が認められた。それ故、従来のリーンNOx触媒は、長期間使用するとNOx浄化率が低下し易く、又、NOx浄化率自体も更に一層の向上が望まれていた。

本発明は前記従来技術における問題点を解決するためのものである。すなわち、本発明の目

的は  $NO_x$  清化率が高く、又、耐久性に優れた排気清化用触媒を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明の排気清化用触媒は、触媒成分がイオン交換及び/又は担持されたゼオライトが耐火性担体上に担持されている排気清化用触媒において、ゼオライトは結晶軸のC軸方向に沿って結晶を成長させたZSM-5であることを特徴とする。

第3図は本発明の触媒において使用するZSM-5の柱状結晶の大きさを説明するための図である。図から明らかに如く、a軸及びb軸に比べてC軸が長い。又、下記第1表にZSM-5の性状を示す。

第1表

名 称	酸素環員数	入口径[ $\mu$ ]	スパーク構造
ZSM-5	10	5.4×5.6	一次元   連結
	10	5.1×5.5	一次元

鎖線に沿って簡単に結晶格子が破壊されることが予想される。しかも、(100)面では不安定な酸素4員環2があり、b軸方向への引張には結晶は最も弱いことが予想される。

すなわち、前記の破壊を防ぐ対策として結晶をC軸方向に長くして、C軸に沿った結合の数を増加すればa軸及びb軸方向への引張に対して強くなると考えられる。

結晶軸のC軸方向に沿って結晶を成長させたZSM-5は文献例えばZ.GABELICA et al., "Zeolites Synthesis, structure, Technology and Application", P.55~63 (1985)に記載された方法により製造してよい。この場合、結晶軸のa軸、b軸及びc軸の各々の長さの比率は本発明の目的を達成できる範囲内で適宜選択する。

本発明の触媒において使用するZSM-5の粒子形状は針状又は柱状である。ZSM-5を触媒化するためには、例えば浸漬法を用いてZSM-5粒子に触媒成分をイオン交換及び/

ZSM-5はその他の本発明の触媒に適さないゼオライトと比較して、 $SiO_4 / Al_2O_3$ 比が大きく酸強度が高い：酸素10員環である：結晶水が非常に少なく疎水性で弱酸点が少ない等の特徴を有する。

ZSM-5結晶は異方性があり、第4図(a)及び(b)に示すように(010)面及び(100)面にはスパークエージ1が開口している。そして第5図(a)に示す結晶骨格の構成単位が第5図(b)に示すように螺旋状にC軸方向に伸び、第4図(a)の(010)面ではすべて同じ方向に回ったものが上下にずれて結合し、又、第4図(b)の(100)面では回る方向が互いに逆のものが交互に並んで結合してスパークエージ1を形成している。ところが第6図(a)及び(b)に一点鎖線で示すように、スパークエージ1の上下方向(C軸方向)に存在する結合の数は各々6個で他の部分に比べて少ない。このため第6図(a)の(010)面ではa軸方向に、又第6図(b)の(100)面ではb軸方向に引張力が加わると一点

又は担持する。

触媒成分は遷移金属、例えばCu, Co, Cr, Ni, Fe, Mn等の準金属又は例えばPt, Rh, Ir, Pd等の貴金属であってよい。これらは単独又は組合せて使用することができ、更に他の助触媒成分を添加してもよい。

触媒成分としてはCuが好ましく、又、調製条件を適切に選ぶことにより、イオン交換をZSM-5のスパークエージ表面に存在せしめ、且つ銅イオンに対する酸素原子の配座を4配位正方型とすると $NO_x$ 清化性能の点で好ましい。

耐火性担体はセラミック担体又はメタル担体であってよい。又、担体の種類はモノリス型又はペレット型を使用できるがモノリス型が好ましい。耐火性担体の寸法や形状は適宜選択する。

耐火性担体へのZSM-5の担持量及びZSM-5への触媒成分のイオン交換量及び/又は担持量は所望の性能が得られるように決定する。

## 【作用】

ZSM-5の結晶をC軸方向に沿って成長させることにより、スパークージのC軸方向に存在する結合の数を増加させ、ZSM-5の結晶のa軸及びb軸方向への引張強さを向上させる。

## 【実施例】

以下の実施例及び比較例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

公知方法により、シリカ/アルミナ比が約50でC軸方向長さが約2μmと約10μmのZSM-5の結晶(a軸及びb軸方向長さは共に約2μm)を各々製造し(結晶化度約90%)、それらを空気中で950°Cで5時間加熱した後、結晶化度を測定した。結果を第1図に示す。C軸方向長さが約2μmのZSM-5の結晶では結晶が破壊され、結晶化度が約60%であるのに対して、C軸方向長さが約10μmのZSM-5の結晶では結晶化度が約90%ではほ

従来のようなゼオライトの表面破壊が起らず、耐久性が向上した。又、ZSM-5の結晶が針状又は柱状で長いため、耐火性担体に担持した場合、各結晶粒子同士があまり密着せず、結晶の接点が従来に比べて相対的に少なくなるので通気性が向上し且つ有効表面積が増大し、触媒活性も向上した。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はZSM-5のC軸方向長さと、加熱後の結晶度との関係を示す図。

第2図は本発明及び比較例の排気浄化用触媒の耐久試験結果を示す図。

第3図は本発明の触媒において使用するZSM-5の柱状結晶の大きさを説明するための図。

第4図(a)及び(b)はZSM-5結晶の骨格構造を示す図。

第5図(a)及び(b)はZSM-5結晶骨格の構成単位を示す図。

第6図(a)及び(b)はZSM-5結晶骨格の

とんど不变である。

又、前記のC軸方向長さが約2μmと約10μmの2種の鋼をイオン交換法により担持したZSM-5を、コーチェライト製モリス担体(0.7ℓ、直徑101mm、高さ87mm、400セル/インチ)に約100g/ℓ塗布した。これを容器に収納し、エンジンの排気系に連設して所定条件下で耐久試験を行った。第2図にその結果を示す。第2図から明らかに如く、C軸方向長さが約10μmのZSM-5を使用した本発明の排気浄化用触媒は比較例の排気浄化用触媒に比べて初期活性が高く、耐久性が大巾に向上した。

## 【発明の効果】

上述の如く、本発明の排気浄化用触媒は結晶軸のC軸方向に沿って結晶を成長させたZSM-5を使用するため、スパークージのC軸方向に存在する結合の数が増加し、ZSM-5の結晶のa軸及びb軸方向への引張強さが向上する。このため、高温で長時間使用した場合でも

構造破壊の進行し易い部分を示す図である。  
図中、

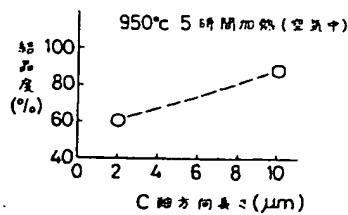
1…スパークージ 2…酸素4員環

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

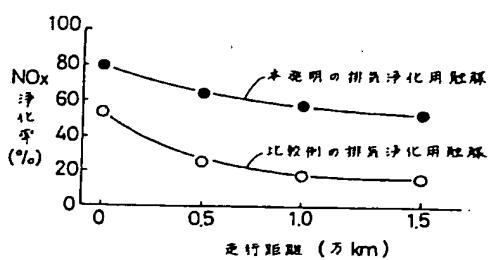
代理人 井理士 莜 優美  
(ほか2名)



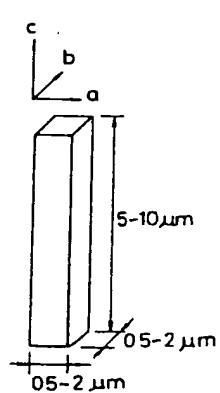
第1図



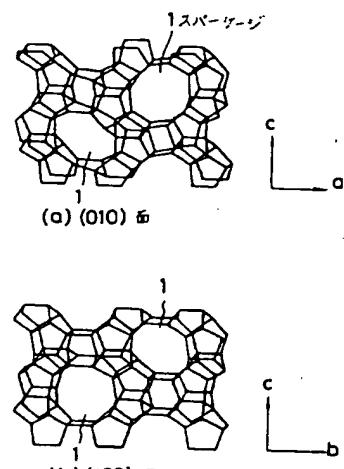
第2図



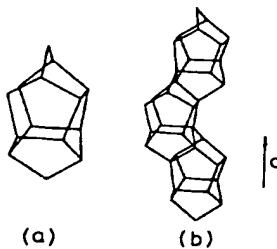
第3図



第4図



第5図



第6図

